Beiträge zur Chemie des Fluorens und Fluoranthens

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Georg Wagner
aus Frankfurt am Main

1936

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. W. Jander.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. April 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

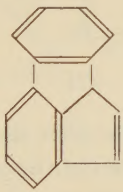
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552326_0021

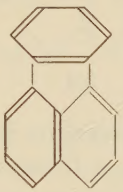
Theoretischer Teil.

Die folgende Arbeit hat zum Gegenstand das Fluoranthen, das bekanntlich vor etwa fünfzig Jahren von Fittig[1]) im Steinkohlenteer und gleichzeitig von Goldschmidt[2]) im Stupp, einem bei der Quecksilbererzdestillation abfallenden Produkt, entdeckt worden ist. Es waren drei Arbeitsrichtungen, die ich experimentell in Angriff genommen habe.

Zum Verständnis meiner ersten Versuchsreihe möchte ich Folgendes vorausschicken. Die Zusammensetzung des Fluoranthens wurde von Fittig[1]) nach $C_{15}H_{10}$ angenommen. Demgemäß



(1)

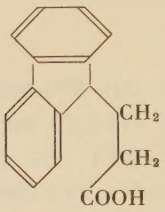


(2)

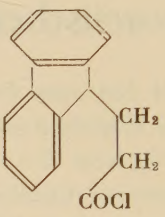
schrieb er dem Kohlenwasserstoff beistehende Konstitutionsformel (1) zu. Auf Grund theoretischer Überlegung wurde aber diese Zusammensetzung und damit auch die Konstitutionsformel vor einigen Jahren durch eine Reihe von synthetischen Versuchen von J. von Braun und Anton[3]) widerlegt. Die Überlegung bestand darin, daß die in der Formel von Fittig (1) benachbart zu einander an einem Benzolkern befindlichen Kohlenstoffünfringe eine nachgewiesenermaßen unwahrscheinliche Gruppierung darstellen und daß die Analysenzahlen des Fluoranthens ebenso wie auf $C_{15}H_{10}$ auch auf $C_{16}H_{10}$ stimmen. Für $C_{16}H_{10}$ ergab sich aber von vornherein als wahrscheinlich die Formel (2) auf Seite

[1]) A 193, 142 (1878)
[2]) M I, 227 (1880)
[3]) B 62, 145 (1929)

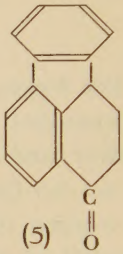
5. Was die an die theoretische Überlegung sich anschließenden synthetischen Versuche betrifft, so nahmen sie einen durch folgende Formeln charakterisierten Weg:



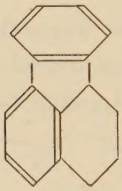
(3)



(4)



(5)

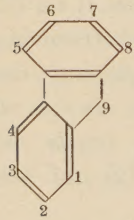


(6)

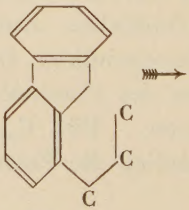
(7)

Die 9-Fluorenylpropionsäure (3) wurde über das zugehörige Säurechlorid (4) — entgegen früheren Beobachtungen F. Mayers[4]) — zum 4-Keto-1,2,3,4-Tetrahydrofluoranthen (5) zyklisiert. Durch Reduktion des Ketons (5) und Dehydrierung des entstandenen 1,2,3,4-Tetrahydrofluoranthens (6) erhielten von Braun und Anton das gesuchte Fluoranthen (7). Damit war die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}$ und die Konstitutionsformel (7) sichergestellt.

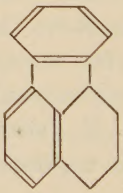
Die Wasserstoffatome am Kohlenstoff 9 des Fluorens (8) sind bekanntlich sehr reaktionsfähig. Es tauchte daher der Ge-



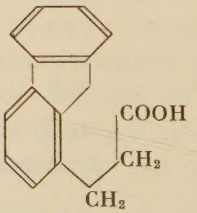
(8)



(9)



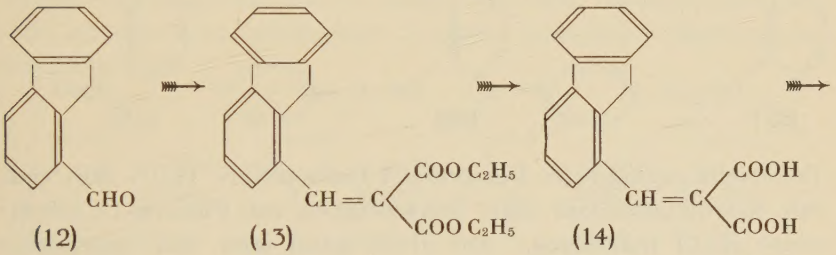
(10)



(11)

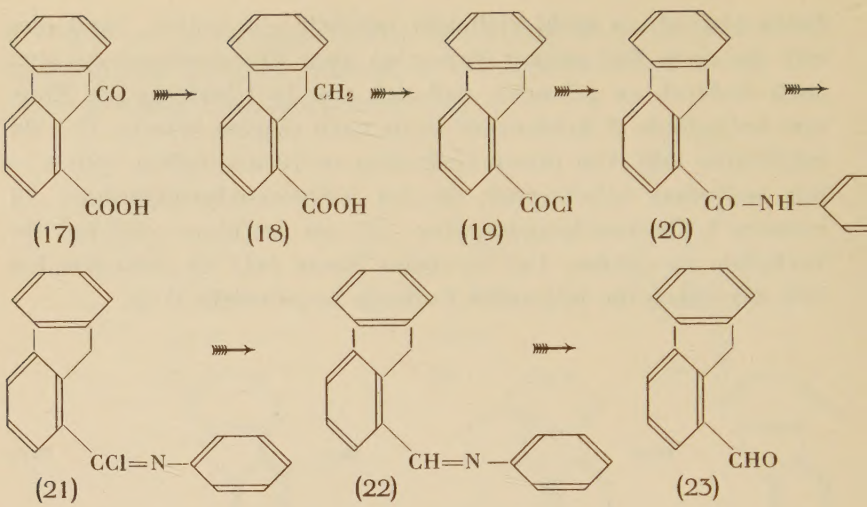
[4]) B 46, 2579 (1913)

danke auf, ob es nicht vielleicht möglich sein würde, (und dies war der erste Teil meiner Versuche) zum Fluoranthenringschluß auch dadurch zu gelangen, daß sich eine in 1-Stellung des Fluorens befindliche 3 Kohlenstoff-Kette nach obigem Schema (9—10) zyklisieren läßt. Um diesen Gedanken zu verwirklichen, schien es mir besonders naheliegend, die der 9-Fluorenylpropionsäure (3) isomere 1-Fluorenylpropionsäure (11) zu gewinnen und auf ihr Verhalten zu prüfen. Um zu dieser Säure (11) zu gelangen, bot sich der durch die folgenden Formeln angedeutete Weg:



(12) (13) (14) (15) (16)

Man hatte den Fluoren-1-Aldehyd (12) mit Malonester zu kondensieren und das Kondensationsprodukt (13) zur Dicarbonsäure (14) zu verseifen, die durch Decarboxylieren in die 1-Fluorenyl-β-Acrylsäure (15) und diese weiter durch Hydrieren in die gewünschte 1-Fluorenylproprionsäure (16) übergehen würde. Als erste Aufgabe bot sich demnach die Gewinnung des noch unbekannten Fluoren-1-Aldehyds. Diese Aufgabe war nach beistehender Reaktionsfolge einfach zu lösen:

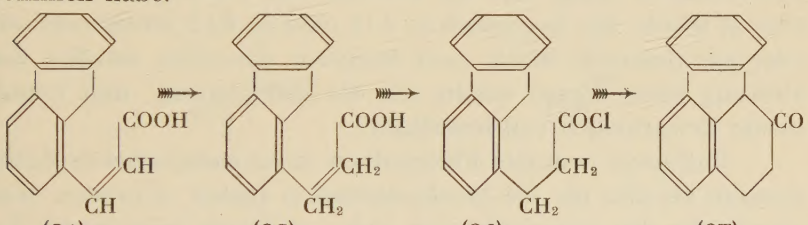


Die leicht zugängliche Fluorenon-1-Carbonsäure (17)[5]) läßt sich mit Natriumamalgam ohne Schwierigkeit zur Fluoren-1-Carbonsäure (18)[6]) reduzieren. Aus dieser kann über das zugehörige Säurechlorid (19) leicht das entsprechende Anilid (20) gewonnen werden, von dessen Reinheit der Erfolg der weiteren Umsetzungen abhängt. Die nächste Stufe bildet das Imidchlorid (21), das nach der Methode der S o n n schen Stannochloridreduktion[7]) unter Zuhilfenahme eines kleinen Kunstgriffes (Zusatz von etwas Wasser zur ätherischen Lösung) in das zugehörige Azomethin (22) verwandelt wird. Die Base wird als schön kristallisierendes Zinndoppelsalz isoliert. Die hydrolytische Spaltung der Schiffschen Base ergibt ohne Schwierigkeit den Fluoren-1-Aldehyd (23).

Die Verbindung, die ich nach einigen Richtungen charakterisiert habe, zeichnet sich durch außerordentlich große Beständigkeit aus. Bei seiner Leichtzugänglichkeit dürfte der Aldehyd noch für manche präparative Zwecke Verwendung finden. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß es mir unmöglich gewesen ist, die Cannizarrosche Reaktion auf ihn anzuwenden. Es ist anzunehmen,

[5]) A 200, 6 (1880)
[6]) A 200, 13 (1880)
[7]) B 52, 1927 (1919)

daß unter dem Einfluß der durch die CH_2-Brücke besetzten Orthostelle die sonst so reaktionsfähige Carbonylgruppe sterisch behindert ist. Auf Grund dieser Tatsachen schien es nicht ausgeschlossen, daß auch die Kondensation des Aldehyds mit Malonester mit Schwierigkeiten verknüpft sein würde. Meine Erwartungen fand ich durch den Versuch bestätigt. Der Aldehyd ließ sich zwar in der gewünschten Weise mit Malonester kondensieren, auch vermochte ich die weiteren bis zur Fluorenylacrylsäure (24) führenden Etappen zurückzulegen; aber die Kondensation geht außerordentlich träge vor sich und die Ausbeuten befriedigen nur wenig, sodaß ich von den drei Stufen (25—27), die mich noch von dem gewünschten zyklisierten Produkt trennten, Abstand genommen habe.

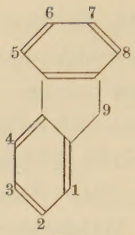


(24) (25) (26) (27)

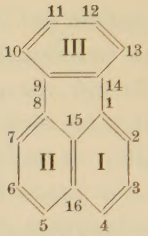
Die zweite Reihe meiner Versuche hatte die Umwandlung des fertigen Fluoranthenmoleküls und zwar die Substitutionsverhältnisse zum Gegenstand. Die bisherigen Versuche auf diesem Gebiete haben sich lediglich mit der Monosubstitution[8]) beschäftigt. Die diesbezüglichen Arbeiten haben gezeigt, daß das Strukturbild, das der Kohlenwasserstoff in Bezug auf die Einführung von Subsituenten bietet, ganz dem des Fluorens entspricht, in dem im allgemeinen die Stellen 2 und 7 einer Substitution anheimfallen.

Denkt man sich also das Fluorenthen (29) aus Fluoren (I/III) und Benzol (II) zusammengesetzt, so entsprechen die Stellen 2 und 7 des Fluorens (28) den Lagen 4 und 11 des Fluoranthens (29) Die genannten Arbeiten haben ergeben, daß es die Stellen 4 oder 11 beziehungsweise 12 sind, die bei der Bromierung, Nitrierung, Sulfurierung, Carboxylierung mit Oxalyl-

[8]) B 63, 2608 (1930); A 488, 111 (1931); A 496, 170 (1932)



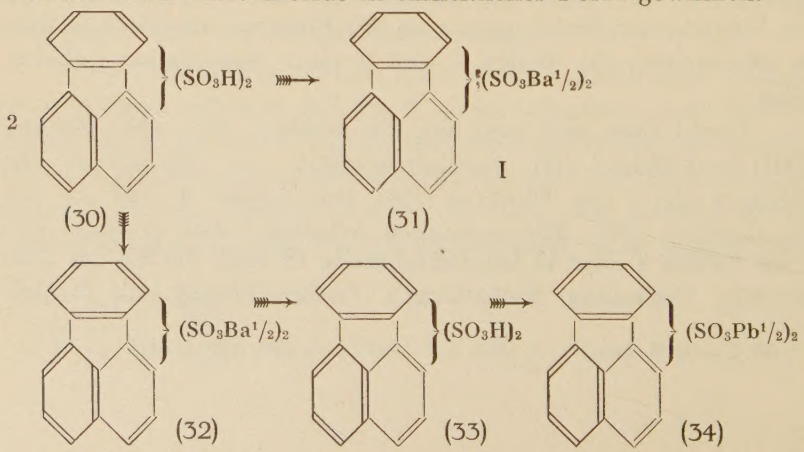
(28)



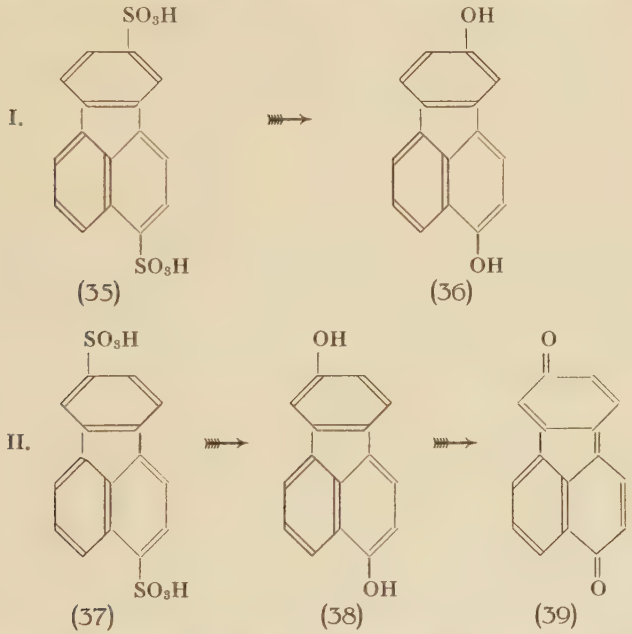
(29)

chlorid und der Friedel-Craftschen Reaktion mit Acetylchlorid angegriffen werden. Über die Disubstitution war dagegen nichts Näheres bekannt. Zu erwarten war von vornherein, daß auch die Disubstitution sich der bei der Monosubstitution gefundenen Gesetzmäßigkeit fügen und zur Bildung von Fluoranthenderivaten führen würde, die vermutlich in 4,11 oder in 4,12 substituiert sein oder gar Gemische dieser zwei Isomeren darstellen würden. Zur Prüfung dieser Frage wählte ich die Sulfurierung und konnte meine Erwartungen voll bestätigen.

Sulfuriert man das Fluoranthen unter energischeren Bedingungen, als dies für die Monosubstitution früher gefunden war, (vergleiche den experimentellen Teil) so erhält man in der Tat ein Gemisch zweier isomerer Disulfonsäuren. Die eine ist durch ihr in Wasser verhältnismäßig leicht lösliches Bariumsalz, die andere durch ihr in Wasser verhältnismäßig leicht lösliches Bleisalz charakterisiert. Auf dieser Grundlage kann man sie bequem nach dem folgenden Reaktionsschema trennen und über die scharf schmelzenden Sulfochloride in einheitlicher Form gewinnen.



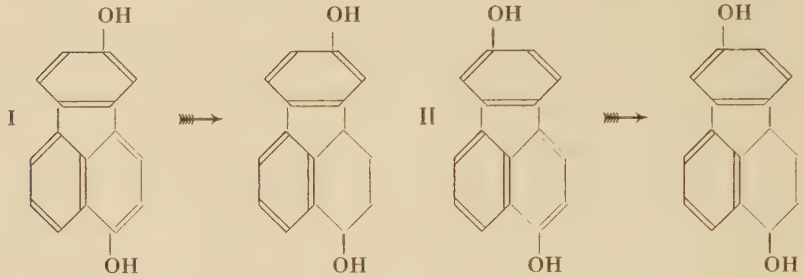
Dabei zeigte sich, daß die Säure mit dem leichtlöslichen Bariumsalz (31) in dreimal so großer Ausbeute wie die mit dem Bleisalz (32) entsteht. Die erstere (35) möge mit I, die zweite (37) mit II bezeichnet werden. Auf dem Wege über die Alkalischmelze gewinnt man aus den Sulfonsäuren die beiden Dioxyfluoranthene (36 und 38), die auch mit I und II bezeichnet werden mögen. Die beiden Dioxyverbindungen (36 und 38) unterscheiden sich cha-



(35) (36) (37) (38) (39)

rakteristisch in ihrem Verhalten. I ist ein völlig beständiges Produkt, II dagegen ungemein leicht oxydabel und daher nur in Form von Derivaten (Diacetyl-, Dimethyl-, Dibenzoyl-Verbindung) faßbar. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, daß man den beiden Verbindungen die Formeln (36) und (38) zuerteilen muß. Aus ihnen ist ersichtlich, daß in II in der Tat die Stellung der beiden Hydroxylgruppen im Gegensatz zu I eine derartige ist, daß eine ungemein leichte Oxydierbarkeit unter Bildung des Chinons (39) zu Tage treten muß. Gestützt wird diese von vornherein fast sichere Annahme der Formeln der beiden Verbindungen durch

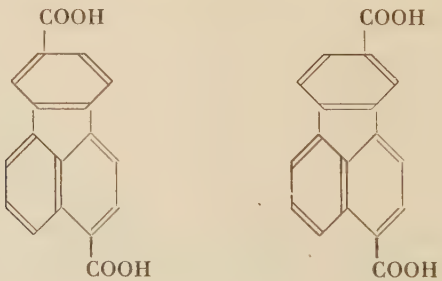
ihr Verhalten bei der Natriumamalgamreduktion. Sie nehmen beide, und zwar offenbar in der α-Naphtolhälfte des Moleküls, je 4 Atome Wasserstoff auf. Die beiden resultierenden Dioxyverbin-



(40) (41) (42) (43)

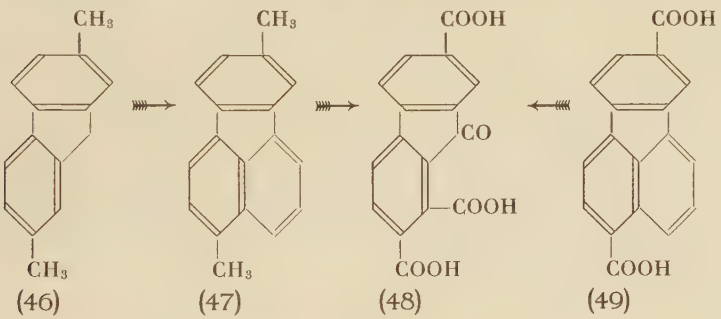
dungen (41 und 43) sind nunmehr beide gleich beständig. Auf dieser Grundlage sind dann selbstverständlich auch den beiden isomeren Disulfonsäuren die Stellen 4 und 12 für die aus dem Bariumsalz gewonnene Säure I und die Stellen 4 und 11 für die aus dem Bleisalz gewonnene Säure II zuzuteilen.

Der dritte und letzte Teil meiner Versuche hatte zum Zweck, eine Vorarbeit zu leisten für ein gleichfalls in das Substitutionsgebiet des Fluoranthens fallendes Kapitel. Bei der Decarboxylierung des Fluoranthens waren vor nicht langer Zeit im hiesigen Institut zwei Verbindungen erhalten worden, für die genau wie bei den Disulfosäuren die beiden nachfolgenden Formeln (44 und 45) in Betracht kamen; aber eine Unterscheidung war noch



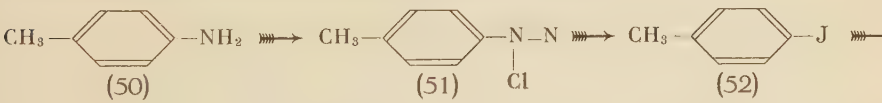
(44) (45)

nicht möglich. Ich stellte mir daher zur Aufgabe, eine Verbindung zu synthetisieren, die für diese Entscheidung herangezogen werden könnte. Diese Verbindung war das 2,7-Dimethylfluoren (46), von welchem derselbe synthetische Weg, der vom Fluoren zum Fluoranthen (vergleiche Seite 6) auch zum 4,11-Dimethylfluoranthen führen mußte. Dieses Dimethylfluoranthen (47) würde aber bei dem oxydativen Abbau diejenige Fluorenontricarbonsäure (48) ergeben, die von einer der beiden oben erwähnten Fluoranthendicarbonsäuren (44 und 45) zu erwarten war. Es handelte sich demnach um eine Synthese des Dimethylfluorens mit einwandfrei in 2- und 7-Stellung befindlichen CH_3-Gruppen. Ich versuchte zuerst die Darstellung dieses Stoffes auf dem durch

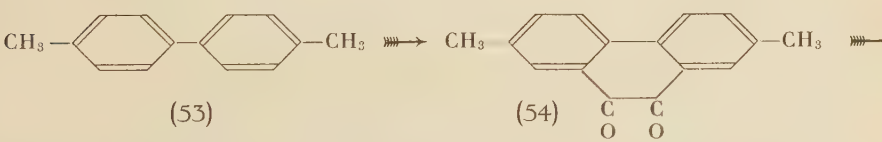


(46) (47) (48) (49)

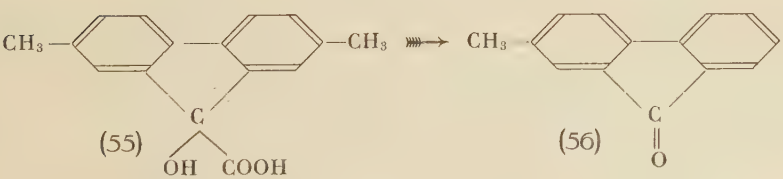
nachfolgende Formeln gekennzeichneten Weg:



(50) (51) (52)



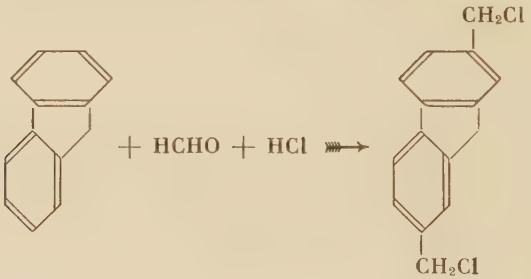
(53) (54)



(55) (56)

Nach einer von Ullmann[9]) angegebenen Vorschrift stellte ich vom p-Toluidin (50) ausgehend über das p-Jodtoluol (52) das p,p'-Ditolyl (53) dar. Die bereits durch Liebermann[10]) bekannte Synthese des Dimethylphenanthrenchinons (54) aus Ditolyl und Oxalylchlorid ließ sich leider nur mit einer ganz geringen Ausbeute durchführen. Der Übergang zum Dimethylfluorenon (56) sollte nach einer von J. Schmidt und Mitarbeitern[11]) an verschiedenen Nitro- und Brom-Nitrophenanthrenchinonen im Sinne der Benzilsäureumlagerung durchgeführten Methode erreicht werden; aber meine Versuche waren ganz erfolglos. Schon bei der Umwandlung des gewöhnlichen Phenanthrenchinons in das Fluorenon beobachteten die genannten Forscher eine äußerst langsame und mit schlechter Ausbeute verlaufende Umsetzung. So findet mein Versuchsergebnis seine Erklärung in der Tatsache, daß die gewünschte Reaktion unter dem Einfluß der elektronegativen Nitrogruppen wohl durchführbar ist, daß aber das erwartete Produkt nicht oder sehr schwer entsteht, wenn eine solche aktivierende Gruppe fehlt.

Viel erfreulicher gestaltete sich die so ungemein fruchtbare, auf der Anwendung von Formaldehyd und Salzsäure beruhende Methode. Unterwirft man das Fluoren (57) der Reaktion mit

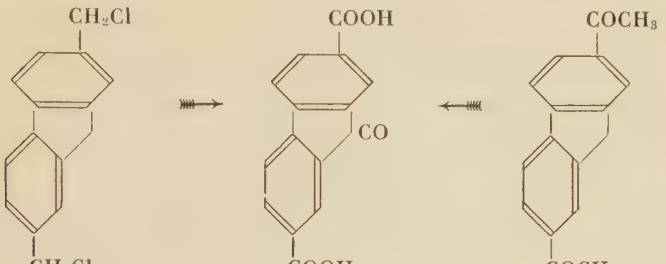


(57) (58)

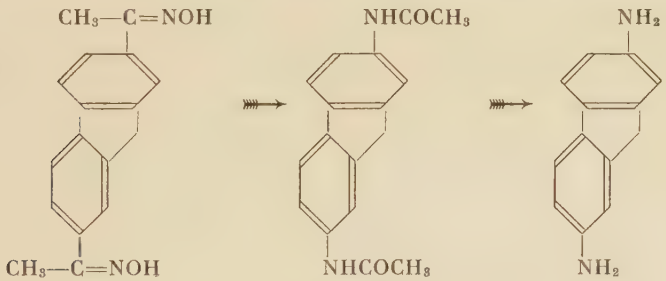
Formaldehyd und Salzsäure (vergleiche den experimentellen Teil), so läßt sich, wie nach einer Reihe von Vorversuchen gefunden wurde, aus dem Gemisch der dabei entstehenden Stoffe einer in

[9]) A 332, 44 (1904)
[10]) B 44, 1453 (1911)
[11]) B 38, 3737 (1905)

einheitlicher Form isolieren, der ein zweifach chlormethyliertes Fluoren (58) darstellt und die beiden CH_2Cl-Gruppen in den Stellen 2 und 7 enthält. Er läßt sich, wie ich fand, zur selben Fluorenondicarbonsäure oxydieren (60)[12]), die auch aus dem vor nicht langer Zeit von Dziewonski und Schnayder[13]) erhaltenen



2,7-Diacetylfluoren (61) entsteht, dessen Konstitution von den genannten Forschern dadurch bewiesen worden ist, daß das Dioxim des Diketons (62) durch Beckmannsche Umlagerung (63)



und Verseifen zum bekannten 2,7-Diamidofluoren (64) abgewandelt werden konnte.

---

[12]) Nach Abschluß meiner Arbeit haben inzwischen Dziewonski und Mitarbeiter eine Arbeit veröffentlicht (C 1935 I, 1705), nach der es ihnen ebenfalls gelang, das 2,7-Diacetylfluoren zur Dicarbonsäure zu oxydieren. Ich kann die dort gefundenen Ergebnisse voll bestätigen.

[13]) C 1931 I, 3465.

Die so in ihrer Konstitution feststehende Dichlormethylverbindung, die ich durch eine Reihe von Derivaten charakterisieren konnte, gestattete eine glatte Reduktion zum 2,7-Dimethylfluoren, das nunmehr als Ausgangsmaterial für die oben in Aussicht gestellte Synthese des Dimethylfluoranthens zur Verfügung steht[14]).

Diesem 4,11-Dimethylfluoranthen wird voraussichtlich als Vergleichssubstanz die Aufgabe zu Teil werden, die weiteren Aufklärungsarbeiten auf dem Gebiete disubstituierter Fluoranthene wesentlich zu fördern.

Was zunächst im Anschluß an meine Versuche zu erledigen sein wird, das ist die Reindarstellung der noch nicht in einheitlicher Form gefaßten disubstituierten Fluoranthene analog dem von mir an den Disulfonsäuren durchgeführten Beispiel. Ist erst diese Aufgabe gelöst, so werden sich voraussichtlich genau wie bei den Monofluoranthenderivaten Beziehungen zwischen den einzelnen Disubstitutionsprodukten feststellen lassen, welche die Konstitutionsaufklärung wesentlich vereinfachen.

---

[14]) Ich möchte darauf hinweisen, daß nach Abschluß meiner Arbeit die Synthese im hiesigen Institut durchgeführt worden ist, und daß der oxydative Abbau des Dimethylfluoranthens die Identifizierung einer der zwei isomeren Fluoranthendicarbonsäuren ermöglicht hat.

Experimenteller Teil.

I. 1-Fluorenylacrylsäure.

1. 1-Fluorenoncarbonsäure[1]).

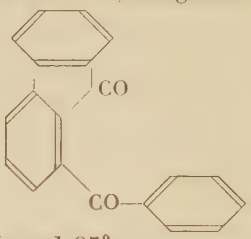
Eine aus 500 g Kaliumbichromat, 1150 ccm Wasser und 750 g konzentrierter Schwefelsäure hergestellte Oxydationslösung wurde zum Sieden erhitzt und hierauf mit 100 g Fluoranthen in kleinen Anteilen versetzt. Die Oxydation verlief unter heftigem Aufschäumen. Nach vierstündigem Kochen hatte sich die Lösung rein grün gefärbt, ein Zeichen, daß die Reaktion beendet war. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit abfiltriert und die zusammengebackenen festen Teile im Mörser zerkleinert. Der so vorbereitete Rückstand konnte jetzt mit Wasser ausgezogen werden, bis das Waschwasser farblos war. Das so von Chromsalzen befreite Oxydationsprodukt wurde nun mit Sodalösung digeriert. Beim Ansäuern des Sodaauszuges mit verdünnter Salzsäure fiel die Fluorenoncarbonsäure als gelber, flockiger Niederschlag aus. Nachdem der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet worden war, verblieben 70 g rotgelbes Rohprodukt vom Schmelzpunkt 180—187°. Zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig ergab 51 g (46% d. Th.) reine, rotgelbe Säure vom Schmelzpunkt 194—196°.

1a. Das 1-Fluorenonphenylketon

wurde nebenbei als noch unbekanntes Derivat der Säure gewonnen. 5 g Fluorenon-1-Carbonsäure werden mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (4,2 g) und 10 ccm Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad erwärmt. Nach einiger Zeit trat vollkommene Lösung ein. Man ließ erkalten. Durch Saugen an der Wasserstrahlpumpe ließ sich das Phosphoroxychlorid entfernen. Das so erhaltene feste hellgelbe Säurechlorid wurde unter Küh-

[1]) A 200, 6 (1880)

lung mit 60 ccm trockenem Benzol und 6 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Das Gemisch wurde nun unter dauerndem Rühren auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten ließ sich das vorhandene Aluminiumchlorid mit Eiswasser zersetzen und das überschüssige Benzol mit Wasserdampf abblasen. Der verbliebene Rückstand wurde mit Methylenchlorid ausgezogen. Aus dem Methylenchloridauszug ließen sich die nicht umgesetzte Säure mit verdünnter Sodalösung ausschütteln, wodurch 0,2 g Säure zurückgewonnen wurden. Die so von der Säure befreite Methylenchloridlösung konnte nun mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet werden. Nach dem Abdestillieren des Methylenchlorids blieben 6,5 g Keton als zäher, brauner Rückstand. Im Hochvakuum bei 0,5 mm destilliert, ergab sich bis 220° 0,5 g Vorlauf (gelbes Öl)
220—**225—230**—250° 4 g braunes Öl
über 250° 2 g harziger Rückstand.



Das im Hauptlauf abfallende braune Öl, das gesuchte Keton, erstarrte beim Erkalten zu einem Glase und erweichte in dem Intervall zwischen 75 und 87°.

C,H-Analyse: 23,6 mg Subst. CO_2: 60,3 mg; H_2O: 9,2 mg.

	gef:	C: 84,31%	H: 4,35%
für $C_{20}H_{12}O_2$	ber:	C: 84,48%	H: 4,26%

Als Derivat des Ketons wurde noch das Dioxim dargestellt: 1,7 g Keton wurden unter Erwärmen in wenig Alkohol gelöst und mit den konzentriert wässrigen Lösungen von 1,5 g Hydroxylaminchlorhydrat (etwas über 2 Mol) und 1,5 g Natriumacetat (etwas über 2 Mol) versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad trat nach etwa 2 Stunden vollkommene Lösung ein. Aus dem erkalteten Gemisch ließ sich das Dioxim mit Wasser ausfällen. Aus wässrigem Alkohol umkristallisiert wurden erhalten: 1,3 g (FP 214—216°). Das Produkt war gelb gefärbt.

N-Analyse: 32,4 mg Subst. N_2: 2,6 ccm (19°; 743 mm)

	gef:	N: 9,17%
für $C_{20}H_{14}O_2N_2$	ber:	N: 8,92%.

2. Fluoren-1-Carbonsäure[2]).

Eine Lösung von 10 g Fluorenoncarbonsäure in ungefähr 200 ccm verdünnter Natronlauge wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbad und stetigem Rühren mit einem aus 15 g Natrium und 300 g Quecksilber hergestellten Natriumamalgam reduziert. Die bei der Reduktion gebildete Natronlauge wurde von Zeit zu Zeit mit verdünnter Salzsäure abgestumpft. Nach etwa 4 Stunden war die Reduktion beendet, was an der Tatsache erkannt wurde, daß sich beim Ansäuern ein rein weißer Niederschlag bildete. Wartet man, bis sich das gesamte Natriumamalgam umgesetzt hat, so treten kernhydrierte Produkte auf. Die von dem noch nicht ganz umgesetzten Amalgam abgegossene Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei die Fluorencarbonsäure in weißen Flocken ausfiel. Der Niederschlag, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet, ergab 9,5 g rohe Säure (FP 230—235°). Aus dem mit 200 ccm Methanol ausgekochten Rohprodukt wurden 8 g (85% d. Th.) rein weiße Säure vom Schmelzpunkt 240—242° erhalten.

Zur Charakterisierung der Säure wurde noch der unbekannte Fluoren-1-Carbonsäure-Methylester dargestellt: 10 g Fluorencarbonsäure wurden in 200 ccm Methanol suspendiert. In das auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzte Gemisch wurde Salzsäuregas eingeleitet und dies nach erreichter Sättigung noch eine Stunde fortgesetzt. Beim Erkalten schied sich der gebildete Ester teilweise ab. Durch Wasser wurde er vollkommen ausgefällt. Der Ester wurde abfiltriert, mit verdünnter Sodalösung von nicht umgesetzter Säure befreit, anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt auf diese Weise 10 g Ester (FP 65—78°). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol wurden 4 g rein weißer Ester vom Schmelzpunkt 88—90° erhalten.

C,H-Analyse: 4,74 mg Subst. CO_2: 13,94 mg; H_2O: 2,36 mg.
gef: C: 80,21%; H: 5,57%
für $C_{15}H_{12}O_2$ ber: C: 80,34%; H: 5,40%.

---

[2]) A 200, 13 (1880)

3. Fluorencarbonsäure-Anilid.

In einem Rundkolben wurden 8 g reine Fluorencarbonsäure innig mit 8 g Phosphorpentachlorid vermischt und nach Zusatz von ungefähr 5 ccm Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad am Rückflußkühler kurze Zeit erwärmt. Das Gemisch bildete eine homogene Lösung. Aus der beim Erkalten wieder fest werdenden Masse ließ sich das Phosphoroxychlorid absaugen. Das so erhaltene, graue Säurechlorid wurde nach anfänglicher, sorgfältiger Kühlung nach und nach mit 100 ccm Anilin versetzt. Zum Schluß konnte die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbad beschleunigt werden. Durch Ansäuern des Gemisches mit 5n Salzsäure ging das überschüssige Anilin als Chlorhydrat in Lösung und konnte durch Filtrieren vom Anilid getrennt werden. Nach dem Waschen mit Wasser sowie Trocknen auf dem Wasserbad ergaben sich 13 g grau gefärbtes Anilid (FP. 190—195°). Durch Auskochen mit ungefähr 100 ccm Äthanol wurde das Anilid rein erhalten. Ausbeute: 9 g (83% d. Th.) Schmelzpunkt: 203—205°.

N-Analyse: 28,9 mg Subst. N_2: 1,3 ccm (19°; 750 mm)

gef: N: 5,19%

für $C_{20}H_{15}ON$ ber: N: 4,91%

4. Imidchlorid und seine Reduktion.

9 g Anilid wurden mit 5 g Phosphorpentachlorid und 2 ccm Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad eine Stunde erwärmt. Dabei trat vollkommene Lösung ein. Das Gemisch ließ man erkalten und befreite es durch Saugen an der Wasserstrahlpumpe vom Phosphoroxychlorid. Das Imidchlorid blieb als braune, zähe Masse zurück. Seine Reduktion erfolgte mit einer frisch bereiteten Lösung von 23 g wasserfreiem Zinn-2-Chlorid in 300 ccm mit Salzsäuregas gesättigtem Äther, dem zur vollständigen Lösung des Zinn-2-Chlorids noch 3 ccm Wasser zugesetzt wurden. Nach inniger Vermischung von Imidchlorid und Reduktionslösung und häufigem Umschütteln schied sich allmählich ein braunes Öl ab, das sich nach einiger Zeit besonders durch Reiben mit dem Glasstab in ein schön gelb gefärbtes Kristallmehl umwandelte. Über Nacht hatte sich das ganze Zinndoppelsalz der Imidoverbindung

abgeschieden, das auf der Nutsche abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen, 2 g ergab.

5. Fluoren-1-Aldehyd.

9 g Zinndoppelsalz der Schiffschen Base wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbad in 60 ccm Methanol gelöst. Nach Zusatz von 30 ccm verdünnter Schwefelsäure wurde das Gemisch anderthalb Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach einiger Zeit schied sich der Aldehyd teilweise als braunes Öl ab, das beim Erkalten fest wurde. Die erstarrten Teile wurden abfiltriert und mit Äther ausgekocht, während der in der wässrigen Methanollösung befindliche Anteil mit Wasser ausgefällt und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Diese Behandlung empfahl sich deshalb, weil sich die ölig abgeschiedenen, beim Erkalten festen Teile viel schwerer in Äther lösen als die mit Wasser ausgefällten. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Von ihnen blieb nach dem Abdestillieren des Äthers der Aldehyd als dunkelgelber Rückstand mit 4 g (65% d. Th.) (FP. 65—80°) zurück. Nach zweimaligem Destillieren im Hochvakuum bei 0,3 mm ging der Aldehyd zwischen 160—165° über. Ausbeute: 2 g; FP: 87—89°. Er ist sehr beständig.

Der Aldehyd ist löslich in Äther sowie in Methanol. Aus letzterem kristallisiert er in schönen, langen, farblosen Nadeln aus.

5a. Semicarbazon des Aldehyds.

0,2 g Aldehyd wurden in der gerade nötigen Menge Methanol gelöst. Beim Versetzen dieser Lösung mit den konzentriert wässrigen Lösungen von 0,2 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,2 g Natriumacetat bildete sich ein weißer Niederschlag. Aus dem einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmten Gemisch wurde nach dem Erkalten der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Dieses Rohprodukt, zweimal aus Alkohol umkristallisiert, ergab ein rein weißes Kristallmehl.

Ausbeute: 0,3 g; FP: 241—243°.

N-Analyse: 29,2 mg Subst. N_2: 4,35 ccm (22°; 748 mm)

gef: N: 16,96%

für $C_{15}H_{13}ON_3$ ber: N: 16,73%.

5b. Oxim des Aldehyds.

0,5 g Aldehyd wurden in der gerade nötigen Menge Alkohol gelöst und mit den konzentriert wässrigen Lösungen von 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g Natriumacetat versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad bildete sich allmählich ein weißer, flockiger Niederschlag. Nach kurzem Aufkochen und dem darauffolgenden Erkaltenlassen wurde das Oxim mit Wasser gefällt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt (0,5 g; FP. 180—185°) aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, ergab 0,3 g eines weißen Kristallmehls vom Schmelzpunkt 185—187°.

N-Analyse: 42,2 mg Subst. N_2: 2,55 ccm (21°; 749 mm)

gef: N: 6,91%

für $C_{14}H_{11}ON$ ber: N: 6,70%

5c. Nitril aus dem Oxim.

1,5 g nach obigen Angaben dargestelltes Oxim wurde mit 10 ccm Acetanhydrid ungefähr zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das erkaltete Gemisch wurde mit Wasser versetzt und mit fester Soda das überschüssige Essigsäureanhydrid entfernt. Es schied sich ein weißer Niederschlag ab, der mit Äther aufgenommen wurde. Aus der mit Wasser gewaschenen und mit Chlorcalcium getrockneten Lösung wurde der Äther abdestilliert, wobei ein öliger, beim Reiben fest werdender Rückstand blieb. Die Rohausbeute an Nitril betrug 1 g (FP 67—77°). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol wurde 0,5 g rein weißes Nitril vom Schmelzpunkt 94—95° erhalten.

N-Analyse: 4,898 mg Subst. N_2: 0,330 ccm (26°; 749 mm)

gef: N: 7,58%

für $C_{14}H_9N$ ber: N: 7,33%.

5d. Phenylhydrazon.

Es wurden molare Mengen Aldehyd (0,3 g) und Phenylhydrazin (0,2 g) zusammengegeben. Aus dem Gemisch, das sich etwas erwärmte, schied sich nach und nach eine feste Masse ab. Nach einer Stunde wurde das zu einem Brei erstarrte Gemisch auf Ton gepreßt. Das Phenylhydrazon blieb auf dem Ton als farb-

lose, feste Masse zurück. Ausbeute: 0,3 g (FP: 135—140°). Aus wässrigem Alkohol kristallisierte das Phenylhydrazon als weißes Kristallmehl vom Schmelzpunkt 146—148° aus.

N-Analyse: 43,6 mg Subst. N_2: 3,85 ccm (22°; 748 mm)

gef: N: 10,06%

für $C_{20}H_{16}N_2$ ber: N: 9,86%

5e. Kondensation mit Dimethylanilin.

Zu dem Gemisch aus 1 g Aldehyd, 2,4 g Dimethylanilin, 1 g konzentrierter Salzsäure und 1 ccm Wasser wurde soviel 96%iger Alkohol zugesetzt, bis eine homogene Lösung eintrat. Es waren im Ganzen etwa 20 ccm Alkohol nötig. Die Lösung wurde drei Tage auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde aus dem alkalisch gemachten Reaktionsgemisch das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen. Die zurückbleibende, körnige Masse wurde von der wässrigen Lösung abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Aus dem Auszug fiel auf Zusatz von Ammoniak die Base als flockiger, weißer Niederschlag aus. Abfiltriert und mit Wasser gewaschen, schied sich die Base beim Umkristallisieren aus Alkohol als weißes Kristallmehl ab, das sich nach einiger Zeit genau wie das Malachitgrün des Benzaldehyds an der Luft grün färbt.

Ausbeute: 1 g (FP: 194—196°).

N-Analyse: 43,5 mg Subst. N_2: 2,55 ccm (21°; 748 mm)

gef: N: 6,697%

für $C_{30}H_{30}N_2$ ber: N: 6,695%

Eine Probe der Leukobase wurde mit Chloranil oxydiert. Der entstandene Farbstoff besaß dieselbe grüne Farbe wie das gewöhnliche Malachitgrün aus Benzaldehyd.

5f. 1-Fluorenyl-β-Acrylsäure.

a. Kondensation des Aldehyds mit Malonester.

Eine Mischung von 2 g Fluorenaldehyd und 2 g Malonester wurde bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt. Es wurde gut verschlossen sich selbst überlassen. Nach ungefähr 14 Tagen trat eine Teilung in zwei Schichten auf. Nach etwa vier Wochen schieden sich weiße Kristalle ab. Nach siebenwöchigem Stehen wurde

nun das Gemisch in der Weise aufgearbeitet, daß die Kristalle abgesaugt und auf Ton gepreßt wurden. Das entstandene weiße Rohprodukt wog 1,2 g (FP: 98—120°). Erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Kondensationsprodukt rein erhalten. FP: 107—110°.

C,H-Analyse: 3,741 mg Subst. CO_2: 10,25 mg; H_2O: 2,10 mg.
gef: C: 74,71%; H: 6,28%.
für $C_{21}H_{20}O_4$ ber: C: 74,98%; H: 5,99%.

b. Verseifen des Dicarbonsäureesters.

0,4 g Ester wurden mit 0,2 g festem Kaliumhydroxyd, einigen Tropfen Wasser und einigen Tropfen Alkohol auf dem Wasserbad kurze Zeit gekocht, bis klare Lösung eintrat und eine Probe, mit Wasser versetzt, keine Trübung mehr gab. Nach dem Erkalten bildete sich beim Ansäuern mit Salzsäure ein gelblich weißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet 0,3 g (FP: 203—211°) ergab. Die Dicarbonsäure wurde durch Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol rein erhalten. Ausbeute 0,2 g (FP. 212—215°)

C,H-Analyse: 5,490 mg Subst. CO_2: 12,03 mg; H_2O: 1,85 mg
gef: C: 73,07%; H: 4,61%
für $C_{17}H_{12}O_4$ ber: C: 72,83%; H: 4,29%.

c. Decarboxylierung.

Der Rest der oben erhaltenen Dicarbonsäure wurde im Vakuum bei 12 mm im Metallbad langsam erhitzt. Bei 235° trat Aufblähen und Drucksteigerung ein. Diese Temperatur wurde nun so lange konstant gehalten, bis sich der alte Druck von 12 mm wieder eingestellt hatte. Die entstandene, teilweise sublimierte Monocarbonsäure wog 0,12 g (FP: 240—245°). Aus Eisessig umkristallisiert schmolz sie bei 243—245°.

C,H-Analyse: 3,997 mg Subst. CO_2: 11,90 mg; H_2O: 1,97 mg
gef: C: 81,17%; H: 5,23%
für $C_{16}H_{12}O_2$ ber: C: 81,32%; H: 5,13%.

II. DARSTELLUNG DER ZWEI ISOMEREN DIOXY-VERBINDUNGEN DES FLUORANTHENS.

1. Fluoranthendisulfonsäuren.

In 100 g (vierfache Menge der Theorie) konzentrierte Schwefelsäure wurden bei einer Temperatur von 65° in kleinen Anteilen unter dauerndem Rühren 30 g Fluoranthen eingetragen. Während der ganzen Dauer der Sulfurierung (etwa vier Stunden) wurde die Temperatur von 65° beibehalten. Das Ende der Reaktion zeigte sich dadurch an, daß eine Probe des Reaktionsgemisches, mit Wasser verdünnt, keinen Niederschlag von nicht umgesetztem Fluoranthen mehr zeigte. Die erkaltete, ölige Masse wurde vorsichtig auf Eis gegossen und zum Schluß weiter mit Wasser verdünnt. Es entstand so eine Lösung von etwa einem Liter, die auf dem Wasserbad erwärmt und mit festem Bariumcarbonat neutralisiert wurde. Die neutralisierte Lösung, die das ziemlich leicht lösliche Bariumsalz der Disulfonsäure I[3]) enthielt, wurde von dem Niederschlag abfiltriert. Um den Rückstand ganz von dem noch ungelösten Bariumsalz der Disulfonsäure I zu befreien, wurde er so lange mit Wasser ausgezogen, bis der eingedampfte Auszug nur noch einen Rückstand von 1 g hinterließ. Die vereinigten Auszüge und das Filtrat ergaben, zur Trockne eingedampft, insgesamt 51 g gelblich-weiß gefärbtes Bariumsalz der Disulfonsäure I.

Der so von der einen Disulfonsäure befreite Niederschlag wurde mehrere Male mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad digeriert. Die vereinigten und filtrierten Auszüge wurden mit festem Bleicarbonat neutralisiert. Die wässrige Lösung enthielt das ziemlich leicht lösliche Bleisalz der Disulfonsäure II[4]); durch mehrmaliges Digerieren des Bleicarbonatrückstandes mit Wasser ging alles Bleisalz in Lösung. Die eingedampften Auszüge ergaben vereinigt 18,5 g grau gefärbtes Bleisalz.

Die Gesamtausbeute an Sulfonsäure betrug 91%, davon entfiel auf die Disulfonsäure I 75%, auf die Disulfonsäure II 25%.

---

[3]) s. S. 11.
[4]) s. S. 11.

2. Fluoranthendisulfochlorid I.

Ein Gemisch von 50 g Bariumsalz der Disulfonsäure I, 300 g Phosphorpentachlorid und 20 ccm Phosphoroxychlorid wurde mehrere Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das erkaltete Gemisch vorsichtig auf Eis gegossen. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, in Wasser gewaschen und schließlich in Methylenchlorid aufgenommen. Nachdem man den Auszug von Unlöslichem befreit hatte, wurde die Methylenchloridlösung mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Methylenchlorid wurde abdestilliert, sodaß 20 g gelbes Sulfochlorid (FP. 231—240°) zurückblieb. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Xylol stieg der Schmelzpunkt auf 251—253°. Aus 10 g rohem Sulfochlorid wurden dabei 4,5 g reines Produkt erhalten.

Cl-Analyse: 0,1352 g Subst. 6,91 ccm n/10 $AgNO_3$

gef: Cl: 18,12%

für $C_{16}H_8O_4S_2Cl_2$ ber: Cl: 17,76%

3. Fluoranthendisulfochlorid II.

10 g gut getrocknetes Bleisalz wurden mit 50 g Phosphorpentachlorid und 10 ccm Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad einige Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch vorsichtig auf Eis gegossen und im übrigen genau so aufgearbeitet, wie unter 2 beschrieben ist. Ausbeute: 6 g (FP. 203—215°), ebenfalls gelb.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid stieg der Schmelzpunkt auf 275—278°.

Cl-Analyse: 0,1147 g Subst. 5,88 ccm n/10 $AgNO_3$

gef: Cl: 18,18%

für $C_{16}H_8O_4S_2Cl_2$ ber: Cl: 17,76%.

4. Mischschmelzpunkte der beiden Sulfochloride.

Sulfochlorid I: FP. 251—253°;

Sulfochlorid II: FP. 275—278°.

Versuch Nr.	1	2	3
Einwage an Sulfochlorid I	206,0 mg	14,0 mg	25,0 mg
Einwage an Sulfochlorid II	17,5 mg	103,0 mg	26,0 mg
d. h. % I	92,15%	12 %	49%
d. h. % II	7,85%	88 %	51%
ergibt FP.	240—250°	263—268°	230—240°

5. Dioxyfluoranthen I[5]).

Da sich bei Vorversuchen zeigte, daß die Alkalischmelze des Bariumsalzes ebenso glatt verläuft wie diejenige des aus dem Sulfochlorid hergestellten Kaliumsalzes der Disulfonsäure I, wurde der Versuch mit dem bei der Sulfurierung erhaltenen Bariumsalz ausgeführt.

50 g eines aus gleichen Teilen Kalium- und Natriumhydroxyd bestehenden Gemisches wurden unter Zusatz von etwa 10 ccm Wasser auf 250° erhitzt. In die wasserhelle Schmelze wurden nach und nach 100 g Bariumsalz eingetragen, wobei sich die Schmelze rot färbte und aufblähte. Unter ständigem Rühren wurde die Temperatur weiter gesteigert. Bei 300° ging die rote Farbe in braun über, das Aufblähen hörte auf. Bei 320° ballte sich die Schmelze zusammen. Die Temperatur wurde etwa 5 Minuten auf 330° gehalten; dann ließ man abkühlen. Nachdem die Schmelze in Wasser gelöst und die Lösung von dem Rückstand an anorganischen Bariumsalzen durch Filtrieren befreit war, fiel das Dioxyfluoranthen beim Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure als grauer Niederschlag aus. Gleichzeitig trat SO_2-Entwicklung auf. Der Niederschlag ließ sich mit Äther ausschütteln. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb das Dioxyfluoranthen als grau-weißes Produkt zurück. Rohausbeute 40 g (FP. 235—250°).

[5]) s. S. 11.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol konnte das Phenol vom Schmelzpunkt 260 262° erhalten werden.

C,H-Analyse: 34,5 mg Subst. CO_2: 103,8 mg; H_2O: 14,0 mg
gef: C: 82,04%; H: 4,54%
für $C_{16}H_{10}O_2$ ber: C: 82,02%; H: 4,31%.

5a. Dibenzoylverbindung I.

0,3 g Dioxyfluoranthen wurden in der gerade nötigen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, und mit 0,4 g Benzoylchlorid geschüttelt. Dabei entstand eine zähe, graue Masse, die von der Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen und auf Ton gepreßt, 0,2 g (FP. 151—160°) ergab. Nach zweimaligem Umkristallisieren gelang es, die Substanz rein zu erhalten. Schmelzpunkt: 165—168°.

C,H-Analyse: 28,2 mg Subst. CO_2: 84,0 mg; H_2O: 10,7 mg.
gef: C: 81,25% H: 4,25%
für $C_{30}H_{18}O_4$ ber: C: 81,43% H: 4,10%

5b. Diacetylverbindung I.

Zu der Lösung von 0,7 g Dioxyfluoranthen in 100 ccm Pyridin tropften unter guter Kühlung 1,5 g Acetylchlorid. Es entstand eine feste, graue Masse, die mit Wasser versetzt, abgesaugt, gewaschen und auf Ton getrocknet, 0,8 g (FP. 142—154°) ergab. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde die Verbindung rein erhalten. Schmelzpunkt 163—166°.

C,H-Analyse: 24,2 mg Subst. CO_2: 67,0 mg; H_2O: 9,8 mg.
gef: C: 75,51% H: 4,53%
für $C_{20}H_{14}O_4$ ber: C: 75,44% H: 4,43%.

5c. Dimethyläther I.

Die Lösung von 0,7 g Dioxyfluoranthen in verdünnter Natronlauge wurde mit etwa 1,3 g Dimethylsulfat ungefähr 10 Minuten geschüttelt. Der entstandene, hellbraune Niederschlag wurde abgesaugt, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, zum Schluß auf Ton getrocknet. Rohausbeute: 0,7 g (FP. 127—140°). Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton wurde der Äther rein vom Schmelzpunkt 151—153° erhalten.

C,H-Analyse: 24,3 mg Subst. CO_2: 73,6 mg; H_2O: 11,9 mg.
gef: C: 82,61% H: 5,48%
für $C_{18}H_{14}O_2$ ber: C: 82,41% H: 5,38%

6. Hydrierung des Dioxyfluoranthens I.

5 g Dioxyfluoranthen I wurden in 50 ccm 2n Natronlauge gelöst und mit Wasser auf 200 ccm Lösung verdünnt. Diese Lösung wurde im Verlauf von 24 Stunden portionsweise mit 400 g (zehnfache Menge der Theorie) Natriumamalgam versetzt. Nach weiterem sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad war das Amalgam restlos zersetzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung vom Quecksilber abdekantiert und von kleinen Verunreinigungen abfiltriert. Aus der klaren, alkalischen Lösung fiel das hydrierte Produkt beim Ansäuern mit Salzsäure aus. Der Niederschlag wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieben 5 g festes, fast farbloses Rohprodukt. (FP. 210—215°.) Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde erhalten: 4 g (FP. 218—220°).

C,H-Analyse: 35,2 mg Subst. CO_2: 103,5 mg; H_2O: 17,8 mg.
gef: C: 80,20%; H: 5,66%
für $C_{16}H_{14}O_2$ ber: C: 80,63%; H: 5,93%

6a. Dimethyläther des Hydroproduktes I.

2,4 g des tetrahydrierten Produktes wurden in 2n Natronlauge gelöst und mit 1,9 g Dimethylsulfat (anderthalbfache Menge der Theorie) geschüttelt. Aus der schwach gelb gefärbten Lösung fiel der Äther nach einiger Zeit ölig aus. Erst durch kräftiges Kühlen im Eisschrank konnte das Öl fest erhalten werden. Die erstarrte Masse wurde nun abgesaugt, mit Natronlauge und Wasser gewaschen und schließlich auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt schmolz zwischen 100—105°. Aus Alkohol wurde der Dimethyläther umkristallisiert und rein erhalten. Schmelzpunkt 105—107°.

C,H-Analyse: 27,0 mg Subst. CO_2: 80,2 mg; H_2O: 16,0 mg.
gef: C: 81,01%; H: 6,63%
für $C_{18}H_{18}O_2$ ber: C: 81,16%; H: 6,82%.

7. Dioxyfluoranthen II.[6])

Die Alkalischmelze wurde mit dem Bleisalz direkt ausgeführt, da Vorversuche diesen Weg als zulässig erwiesen hatten. In die klare Schmelze eines Gemisches aus 7,5 g Kalium- und 7,5 g Natriumhydroxyd wurden bei 260° 3 g Bleisalz eingetragen. Die Reaktion verlief unter Aufblähen, das Gemisch färbte sich rot. Bei 300° wich die rote Farbe einem dunkleren Braun. Bei 360° ballte sich die Masse zusammen. Letztere Temperatur wurde ungefähr fünf Minuten konstant gehalten. Dann ließ man das Gemisch erkalten. Die Schmelze löste sich in Wasser mit brauner Farbe auf. Durch Ansäuern mit Salzsäure bildete sich ein schwarzbrauner Niederschlag, nebenbei trat SO_2-Entwicklung auf.

Der Niederschlag wurde rasch in Äther aufgenommen; der in beiden Medien unlösliche Teil an Bleisalzen wurde abfiltriert. Die Ätherlösung wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein schwarzer Rückstand, der beim Trocknen im Vakuumexsikkator in ein lockeres, braunes Pulver überging. Rohausbeute 0,7 g (51% d. Th.) FP. 78—85° (unscharf).

7a. Diacetylverbindung II.

Eine nicht abgewogene Menge Dioxyfluoranthen II wurde mit einigen ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Das Phenol löste sich mit gelber Farbe. Das Gemisch wurde $^3/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann nach dem Erkalten hydrolysiert. Der entstandene gelbliche Niederschlag wurde abfiltriert, mit 2n Natronlauge und Wasser gewaschen und schließlich auf Ton getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz bei 170—172°. Der Mischschmelzpunkt mit der Diacetylverbindung I ergab 145—150°.

C,H-Analyse: 31,5 mg Subst. CO_2: 86,9 mg; H_2O: 11,6 mg.
gef: C: 75,23%; H: 4,12%
für $C_{20}H_{14}O_4$ ber: C: 75,46%; H: 4,44%

---

[6]) s. S. 11.

7b. Dimethyläther II.

0,3 g rohes Dioxyfluoranthen II wurden unter Einleiten von Wasserstoff in verdünnter Natronlauge gelöst und mit 0,8 g Dimethylsulfat geschüttelt. Es entstand ein hellbrauner Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton 0,4 g (FP. 130—143°) ergab. Das Rohprodukt wurde in Äthanol gelöst und mit Tierkohle ausgekocht. Aus der eingeengten Lösung kristallisierte der Äther als gelbes Kristallmehl (FP. 160—164°) aus. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äthanol stieg der Schmelzpunkt auf 165—169°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Dimethyläther I ergab 142—158°.

C,H-Analyse: 31,6 mg Subst. CO_2: 95,3 mg; H_2O: 15,8 mg.
gef: C: 82,24% H: 5,59%
für $C_{18}H_{14}O_2$ ber: C: 82,41% H: 5,38%

7d. Dibenzoylverbindung II.

0,3 g Dioxyfluoranthen II wurden unter Einleiten von Wasserstoff in etwas verdünnter Natronlauge gelöst und mit 0,4 g Benzoylchlorid geschüttelt. Der entstandene, hellbraune Niederschlag wurde von der alkalischen Flüssigkeit getrennt. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton im Vakuumexsikkator bildete die Benzoylverbindung eine braune, pulvrige Masse. Rohausbeute 0,2 g (FP. 170—190°). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton stieg der Schmelzpunkt auf 203—205°. Der Mischschmelzpunkt mit der Dibenzoylverbindung I ergab 158—163°.

C,H-Analyse: 35,7 mg Subst. CO_2: 106,4 mg; H_2O: 13,8 mg.
gef: C: 81,28%; H: 4,25%
für $C_{30}H_{18}O_4$ ber: C: 81,43%; H: 4,10%.

8. Tetrahydro-Dioxyfluoranthen II.

1 g rohes Dioxyfluoranthen II wurde unter Einleiten von Wasserstoff in 50 ccm $^1/_2$n Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde mit 100 g (zehnfache Menge der Theorie) Natriumamalgam versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 5 Stunden hellte sich die anfänglich braune Lösung etwas auf. Nachdem das

Gemisch noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt worden war, ließ man es über Nacht bei 20° stehen. Inzwischen hatte sich alles Natriumamalgam umgesetzt. Die Lösung wurde vom Quecksilber abdekantiert und mit Salzsäure angesäuert. Der entstandene Niederschlag ließ sich mit Äther ausschütteln. Aus der mit Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung verblieb nach dem Abdestillieren des Äthers ein zähes Öl, das im Vakuumexsikkator fest wurde. Das amorphe, hellbraune Rohprodukt wog 0,9 g. (FP. 196—200°). Nach dem Ausziehen mit Methylenchlorid blieben noch 0,5 g. (FP. 210—220°). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol war das Hydroprodukt fast farblos. Schmelzpunkt 236—238°.

C,H-Analyse: 31,3 mg Subst. CO_2: 92,2 mg; H_2O: 16,1 mg.
gef: C: 80,34%; H: 5,75%
für $C_{16}H_{14}O_2$ ber: C: 80,63%; H: 5,93%

III. 2,7-DIMETHYLFLUOREN.

1. p-Jodtoluol.[7])

Eine Lösung von 150 g p-Toluidin in 560 g konzentrierter Salzsäure und 1500 ccm Wasser wurden mit 80 g Natriumnitrit in 60 ccm Wasser diazotiert. Nach Zugabe von 280 g Kaliumjodid in 400 ccm Wasser sowie 20 g Kupferbronze bildete sich bei guter Kühlung über Nacht ein schmutzig grauer Niederschlag. Das Ganze wurde dann so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte. Nachdem das Gemisch mit Natronlauge alkalisch gemacht worden war, konnte das p-Jodtoluol mit Wasserdampf abgeblasen werden. Es sammelte sich in der Vorlage als gelbes Öl, wurde aber in der Vorlage fest, als gekühlt wurde. Ausbeute: 260 g (85% d. Th.) FP. 33—36°.

2. p, p'-Ditolyl.[7])

Die 260 g Jodtoluol wurden in fünf gleichen Teilen zu je 52 g mit je 50 g Kupferbronze verschmolzen. Unter dauerndem

[7]) Ullmann, A 332, 44 (1904)

Rühren wurde bei 210° beginnend in kleinen Teilen Kupferbronze in die Jodtoluolschmelze eingetragen und die Temperatur vorsichtig auf 270° gesteigert. Jede einzelne Schmelze beanspruchte etwa zwei Stunden. Nach dem Erkalten wurden die einzelnen Schmelzteile gepulvert und mit Alkohol ausgekocht. Der alkoholische Auszug wurde durch Filtrieren von der Kupferbronze befreit. Nach dem Abdestillieren des Alkohols blieb etwa 75 g Rohprodukt übrig, das der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen wurde. Es ging über zwischen 152—154°. Ausbeute: 65 g. (65% d. Th.) FP. 119—122°.

3. Dimethylphenanthrenchinon.[8])

Unter dauerndem Rühren und guter Kühlung wurde eine Lösung von 12 g Ditolyl, 50 ccm Oxalylchlorid und 50 ccm Schwefelkohlenstoff portionsweise mit 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Nach Verlauf von einer Stunde wurden dem Gemisch noch einmal 20 g Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen sowie 200 ccm Schwefelkohlenstoff zugefügt. Während 48 Stunden ließ man die Masse sich ausreagieren. Das grünschwarze Produkt wurde mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure versetzt. Der Schwefelkohlenstoff wurde abdestilliert. Der in der wässrigen Lösung verbliebene rote Rückstand wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit Sodalösung ausgezogen, um die nebenbei entstehende Diphensäure zu entfernen. Es verblieb das Chinon als rotbraunes Produkt, das nach dem Trocknen auf Ton 6.5 g betrug. (FP: 180—215°.) Es war noch stark verunreinigt. Eine Probe wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, wobei große Materialverluste auftraten. Das Chinon schmolz schließlich bei 220—223°.

Der Versuch, vom Dimethylphenanthrenchinon zum 2,7-Dimethylfluorenon zu gelangen, wurde folgendermaßen durchgeführt:

1,5 g Chinon wurden mit 200 ccm verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbad vier Stunden erwärmt, wobei sich das rote Chinon in einen grünen Brei verwandelte. Das erkaltete Gemisch

[8]) Liebermann, B 44, 1453 (1911).

wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat schied sich beim Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure ein ganz geringer Niederschlag von Dimethylphenylenglykolsäure ab. Der grüne Filterrückstand färbte sich beim Trocknen auf dem Wasserbad braun. Nach dem Trocknen auf Ton verblieben 1,0 g, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig als Ausgangsmaterial (FP. 219—221°) erkannt wurden.

4. 2,7-Dichlormethylfluoren.

In einem geräumigen Rundkolben wurde ein Gemisch von 100 g Fluoren, 460 g Formalin und 200 ccm konzentrierte Salzsäure unter stetigem Rühren und dauerndem Einleiten von Salzsäuregas 28 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Das entstandene, klebrige Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und, soweit es möglich war, auf Ton gepreßt. Die klebrige Masse ließ sich nun dadurch weiter reinigen, daß man sie vier Stunden unter Rühren mit 600 ccm Äther auskochte. Es entstand so ein weißes, lockeres Pulver, das abfiltriert und mehrere Male aus Aceton umkristallisiert 10,5 g Dichlormethylfluoren vom Schmelzpunkt 168—171° ergab. Aus der Ätherlösung ließ sich durch Einengen eine weitere Menge gewinnen, aus der durch Umkristallisieren aus Aceton weitere 10 g Dichlormethylfluoren vom Schmelzpunkt 168—171° erhalten wurden. Die Gesamtausbeute betrug also 20,5 g. (13% d. Th.)

C,H-Analyse: 31,8 mg Subst. CO_2: 79,6 mg; H_2O: 14,0 mg.
gef: C: 68,26%; H: 4,92%
für $C_{15}H_{12}Cl_2$ ber: C: 68,44%; H: 4,60%.

2. Dianilino-Methylfluoren.

2 g Dichlormethylfluoren wurden mit 6 g Anilin drei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Aus dem nach dem Erkalten alkalisch gemachten Gemisch wurde das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Es blieb ein brauner, körniger Rückstand in der wässrigen Lösung, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet 2,5 g (FP. 128—137°) ergab. Ganz rein erhielt man die Substanz erst nach mehrmaligem Um-

kristallisieren aus einem Gemisch von Xylol-Petroläther. Ausbeute 0,6 g (FP. 144—147°).

N-Analyse: 4,556 mg Subst. N_2: 0,305 ccm (17°, 742 mm)
gef: N: 7,69%
für $C_{27}H_{24}N_2$ ber: N: 7,44%

5. Dinitrosoverbindung.

In eine Lösung von 0,1 g Dianilinomethylfluoren in 0,3 g Eisessig wurden unter Kühlung 0,1 g Amylnitrit zutropfen lassen. Es bildete sich ein grauer Niederschlag. Auf Zusatz von Äther fiel die gesamte Dinitrosoverbindung aus. Die durch Absaugen und Waschen mit Äther gereinigte Substanz ergab nach dem Trocknen 0,1 g. (FP. 150—160°). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Toluol wurde die Substanz rein erhalten. Schmelzpunkt 163—166°.

N-Analyse: 25,6 mg Subst. N_2: 2,92 ccm (21°, 756 mm).
gef: N: 13,17%
für $C_{27}H_{22}O_2N_4$ ber: N: 12,90%

6. Diphenoxymethylfluoren.

Eine Lösung von 1 g Dichlormethylfluoren in 20 ccm Aceton und die aus 0,17 g Natrium, 4 ccm Alkohol und 0,7 g Phenol hergestellte Phenolatlösung wurden zusammengegeben. Es entstand nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur eine Trübung. Dieses Gemisch mußte mehrere Stunden auf dem Wasserbad gekocht werden, ehe es neutral reagierte. Nach dem Erkalten wurde der Äther mit Wasser ausgefällt. Der abgesaugte und mit Wasser gewaschene Niederschlag ergab nach dem Trocknen 1,4 g (FP. 186—192°). Erst durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform wurde der Phenoläther rein erhalten. Schmelzpunkt 194—196°.

C,H-Analyse: 28,5 mg Subst. CO_2: 89,4 mg; H_2O: 15,0 mg.
gef: C: 85,55%; H: 5,89%
für $C_{27}H_{22}O_2$ ber: C: 85,67%; H: 5,87%

7. 2,7-Dimethylfluoren.

3 g Dichlormethylfluoren wurden in etwa 10 ccm Benzol in der Wärme gelöst. Nach Zusatz von 10 g Zinkstaub und 120 ccm

verdünnter Natronlauge wurde das Gemisch unter dauerndem Rühren fünf Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Das erkaltete Gemisch wurde abfiltriert und der Rückstand noch einige Male mit Benzol ausgezogen. Im Scheidetrichter wurde die Benzolschicht von der wässrigen Lösung getrennt und mit den Benzolauszügen vereinigt. Die Benzollösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Es blieb nach dem Abdestillieren des Benzols ein öliger Rückstand, der beim Erkalten erstarrte und auf Ton gepreßt 2 g (FP. 84—95°) ergab.

Beim Destillieren im Vakuum bei 15 mm ging das Dimethylfluoren zwischen 178—180° über.

Ausbeute: 1,5 g (68% d. Th.) Schmelzpunkt 114—117°.

C,H-Analyse: 23,2 mg Subst. CO_2: 78,7 mg; H_2O: 14,9 mg.

gef: C: 92,52%; H: 7,26%

für $C_{15}H_{14}$ ber: C: 92,74%; H: 7,26%

8. Oxydation von Dichlormethylfluoren.

Versuch 1. Eine Lösung von 1 g Dichlormethylfluoren in Eisessig wurde mit der berechneten Menge von 1,8 g in Wasser gelöster Chromsäure versetzt. Nach Zugabe von weiteren 15 ccm Eisessig wurde das Reaktionsgemisch drei Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Zum Schluß war die Farbe des Gemisches rein grün. Nach dem Erkalten bildete sich auf Zusatz von Wasser ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, gewaschen und getrocknet 0,3 g ergab. Aus ihm wurde mit verdünnter Sodalösung die gebildete Säure ausgezogen. Hierbei blieben 0,1 g ungelöst. Durch Ausfällen mit Salzsäure ließen sich 0,2 g Säure gewinnen, die durch anorganische Beimengungen stark verunreinigt waren und deshalb nicht weiter verarbeitet wurden.

Versuch 2. Das Dichlormethylfluoren wurde zuerst nach der früher angegebenen Methode reduziert. Davon wurden 2 g Dimethylfluoren in 200 ccm Eisessig gelöst und mit einer Mischung von 8,4 g Chromsäure (Eineinhalbfaches der berechneten Menge) und 10 ccm Wasser eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das grün gefärbte Gemisch wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, ge-

waschen und getrocknet. Er ergab 1 g. Aus ihm wurde durch Ausziehen mit verdünnter Sodalösung 0,4 g Säure gewonnen. Sie schmolz in einem Intervall von 305—350° sehr unscharf wegen der beigemengten anorganischen Verunreinigungen, die auch durch erneutes Umfällen sowie Umkristallisieren aus Eisessig nicht zu entfernen waren.

Versuch 3. 3 g Dichlormethylfluoren wurden in etwa 120 ccm Eisessig gelöst. Auf diese Lösung ließ man eine Mischung von 8 g Chromsäure (Eineinhalbfaches der theoretischen Menge), 10 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig einwirken. Die Reaktion wurde etwas beschleunigt durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Nachdem das Gemisch eine grüne Farbe angenommen hatte, ließ man es erkalten. Durch Versetzen mit Wasser fiel das entstandene Reaktionsprodukt aus. Abfiltriert, gewaschen und getrocknet verblieben 1 g Rohprodukt, das mehrere Male mit Sodalösung ausgezogen wurde. Neben einem unlöslichen, gelben Rückstand von 0,4 g, der aber nicht weiter verarbeitet wurde, erhielt man aus dem Auszug beim Ansäuern die bei der Oxydation entstandene Säure. Abfiltriert, gewaschen und getrocknet ergab sie 0,4 g, war aber noch stark verunreinigt. Schmelzpunkt 305—350°.

Diese 0,4 g wurden nun mit 10 ccm Äthanol und Salzsäuregas verestert. Dabei erhielt man 0,05 g eines öligen, über Nacht teilweise erstarrten Produktes. Mit wenig Äther zerrieben, verblieben noch 0,02 g vom Schmelzpunkt 118—130°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz der Ester bei 125 bis 133°. Die Weiterverarbeitung mußte wegen Materialmangels unterbleiben.

Versuch 4. 5 g Dichlormethylfluoren wurden in 200 ccm Eisessig gelöst. Zu der auf dem Wasserbad erwärmten Lösung ließ man 8 g (die berechnete Menge) Natriumbichromat in Wasser gelöst zutropfen. Das Ganze wurde etwa drei Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Die Farbe des Gemisches war zum Schluß grün. Mit Wasser wurde dann nach dem Erkalten das entstandene Reaktionsprodukt ausgefällt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt (1,9 g) wurde mit Sodalösung ausgezogen. Aus ihr erhielt

man beim Ansäuern und dem üblichen Aufarbeiten 1,3 g rohe Säure, die mit 50 ccm Methanol und Salzsäuregas verestert wurde. Es entstanden neben 0,3 g zurückgewonnener Säure 1 g Dimethylester (FP. 110—116). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolz der Ester bei 220—222°.

Versuch 5. Auf dem Wasserbad ließ man unter dauerndem Rühren zu einer Suspension von 5 g Dichlormethylfluoren in 150 ccm Wasser und 30 ccm verdünnter Sodalösung die berechnete Menge Permanganat (13,6 g) in Wasser gelöst zutropfen. Das gesamte Permanganat wurde verbraucht. Das entstandene Oxydationsprodukt wurde heiß von dem gebildeten Braunstein filtriert und letzterer mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen. Die vereinigten Filtrate waren gelb gefärbt. Aus den eingeengten wässrigen Lösungen fiel beim Übersättigen mit Salzsäure die Säure aus. Ausbeute 2,3 g. Schmelzpunkt über 330°, unscharf. Dieses Rohprodukt wurde nun in der üblichen Weise mit Methanol und Salzsäuregas verestert. Es entstand 0,8 g Ester vom Schmelzpunkt 205—215°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol erhielt man den Ester rein in schönen gelben Nädelchen. Ausbeute: 0,4 g. FP. 218—220°.

C,H-Analyse: 4,666 mg Subst. CO_2: 11,840 mg; H_2O: 1,780 mg.

gef: C: 69,20%; H: 4,27%.

für $C_{17}H_{12}O_5$ ber: C: 68,90%; H: 4,09%.

9. 2,7-Diacetylfluoren[9]).

Zu einer Lösung von 100 g Fluoren in einem Gemisch von 60 g Acetylchlorid und 500 ccm Schwefelkohlenstoff wurden im Verlauf einer Stunde 100 g wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugegeben. Die Reaktionsmasse blieb während 24 Stunden unter dauerndem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Sie wurde nur zum Schluß noch eine Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig Wasser zugesetzt und mit Salzsäure angesäuert. Der entstandene braune Niederschlag wurde abgesaugt und so lange mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, bis die Auszüge farblos waren.

[9]) Dziewonski und Schnayder C 1931 I, 3465.

Als Rückstand blieb das rötlich gefärbte Diacetylfluoren. Rohausbeute 10 g vom Schmelzpunkt 170—175°. Durch Auskochen der alkoholischen Lösungen mit Tierkohle und mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Diacetylfluoren in rein weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 181—183° erhalten.

10. Oxydation von Diacetylfluoren[10]).

Versuch 1. 1 g Diacetylfluoren, 15 ccm Eisessig und 3,6 g (die berechnete Menge) Bichromat wurden vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung grün gefärbt war. Das Gemisch erstarrte beim Erkalten zu einem Kristallbrei, der abgesaugt, gewaschen und schließlich mit Sodalösung ausgezogen wurde. Aus dem Sodaauszug ließen sich 0,4 g rohe Säure isolieren, die anschließend mit 50 ccm Methanol verestert wurden. Es entstand 0,3 g Ester vom Schmelzpunkt 204—211°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol erreichte man den konstanten Schmelzpunkt 216—218°.

C,H-Analyse: 4,253 mg Subst. CO_2: 11,310 mg; H_2O: 1,730 mg.

gef: C: 72,53%; H: 4,55%

Entspricht: $C_{17}H_{12}O_4$ C: 72,83%; H: 4,32%

Gesucht : $C_{17}H_{12}O_5$ C: 68,92%; H: 4,09%.

Versuch 2. Zu einer Lösung von 2 g Diacetylfluoren in 20 ccm Eisessig wurden 7,5 g fein gepulvertes Bichromat gegeben. Das Gemisch wurde so lange gekocht, bis es eine grüne Farbe angenommen hatte. Die beim Erkalten erstarrte Masse wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schließlich mit Sodalösung ausgezogen. Die Sodalösung wurde nun mit 5%iger Permanganatlösung weiter oxydiert. Im Ganzen wurden 15 ccm (entsprechend 14 g Sauerstoff) verbraucht. Nachdem die sodaalkalische Lösung von entstandenem Braunstein abfiltriert war, fiel beim Ansäuern des Filtrates die Säure aus, die abfiltriert, gewaschen und getrocknet 0,5 g ergab. Mit 25 ccm Methanol wurde die Säure verestert. Hierbei bildeten sich 0,5 g gelber Ester vom Schmelzpunkt

---

[10]) siehe Anmerkung auf Seite 15.

194—198°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol verblieben 0,3 g vom Schmelzpunkt 197—198°.

C,H-Analyse: 4,086 mg Subst. CO_2: 10,140 mg; H_2O: 1,515 mg.
gef: C: 67,68%; H: 4,15%.
Die Analyse entspricht der Summenformel $C_{16}H_{12}O_5$.

Versuch 3. Die Lösung von 1 g Diacetylfluoren in 20 ccm Eisessig wurde mit 5,4 g (Eineinhalbfaches der theoretischen Menge Natriumbichromat so lange auf dem Drahtnetz gekocht, bis die Farbe der Lösung grün war. Der beim Erkalten entstandene Kristallbrei wurde abgesaugt (das Filtrat ergab mit Wasser keinen beachtenswerten Niederschlag mehr), mit Wasser gewaschen und mit Sodalösung ausgezogen. Aus der Sodalösung wurden 0,5 g Säure isoliert, die mit Methanol verestert 0,4 g Ester vom Schmelzpunkt 200—206° ergaben. Trotz mehrmaligem Umkristallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen.

Versuch 4. Unter dauerndem Rühren ließ man auf dem Wasserbad zu 1 g Diacetylfluoren in 50 ccm verdünnter Sodalösung 4,2 g Permanganat (die berechnete Menge) in Wasser gelöst zutropfen. Die gesamte Permanganatlösung wurde verbraucht. Das noch warme Gemisch wurde von dem gebildeten Braunstein abgesaugt. Das gelbgefärbte Filtrat gab beim Übersättigen mit Salzsäure einen gelben Niederschlag, der nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen 0,7 g betrug, aber noch anorganische Reste enthielt. Mit Methanol wie üblich verestert entstand 0,5 g Ester vom Schmelzpunkt 210—220°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 225—232°.

Versuch 5. 2 g Diacetylfluoren wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und diese Lösung mit 36 g (Fünffaches der theoretischen Menge) Bichromat ungefähr 10 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Nach dem Erkalten schied sich auf Zusatz von Wasser ein Niederschlag ab. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und darauf mehrmals mit verdünnter Sodalösung ausgezogen. Aus den vereinigten Sodaauszügen fiel beim

Ansäuern die Säure aus, die gewaschen und getrocknet 0,9 g ergab. (Schmelzpunkt über 340°.) Dieses Rohprodukt wurde mit Methanol verestert und ergab 0,6 g Ester vom Schmelzpunkt 205 bis 211°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol wurde der Ester rein erhalten. Schmelzpunkt 218—220°.

C,H-Analyse: 4,137 mg Subst. CO_2: 10,49 mg; H_2O: 1,586 mg.
gef: C: 69,13%; H: 4,29%
für $C_{17}H_{12}O_5$ ber: C: 68,92%; H: 4,09%.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. J. von Braun im Chemischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main von mir in der Zeit von Mitte Sommersemester 1932 bis Sommersemester 1934 angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die mir zuteil gewordene Förderung und das entgegengebrachte Wohlwollen an dieser Stelle herzlich zu danken.

LEBENSLAUF.

Ich, Georg Wagner, wurde geboren am 13. August 1907 zu Frankfurt am Main als Sohn des Gastwirtes Georg Wagner und seiner Ehefrau Anna geborene Bahm. Meine Schulausbildung erhielt ich an der Klinger-Oberrealschule zu Frankfurt am Main, die ich nach bestandener Reifeprüfung Ostern 1927 verließ. Hierauf bezog ich die Universität meiner Heimatstadt, um mich dem Studium der Chemie, Mineralogie, Physik und Biologie zu widmen. Nach Ablegen der beiden Teile des Verbandsexamens begann ich im Sommersemester 1932 unter Leitung von Herrn Professor von Braun vorliegende Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren:
Bonhoeffer, Borsche, von Braun, Dehn, G. Hahn, F. L. Hahn, Laibach, Lorenz, Magnus, Nacken, A. Schmidt, Schwarz, Tillmanns, Wachsmuth. Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.